PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-026851

(43)Date of publication of application: 25.01.2000

(51)Int.CI.

C09K 11/06 H05B 33/14

// C08L 33/00 C08L 39/04 C08L 65/00

(21)Application number : 10-200215

(71)Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing:

15.07.1998

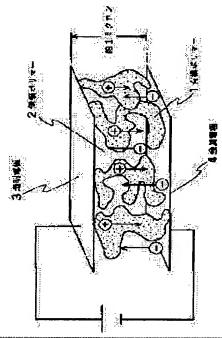
(72)Inventor: YOSHIMURA MOTOMU

(54) LUMINESCENT ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL material being pinhole—free, having luminescent characteristics uniform over the luminous surface, the capability of a high—efficiency emission and a high—luminance emission, and retaining an emission life time stably for a long term.

SOLUTION: There is provided a luminous organic/inorganic composite material comprising an organic polymer 1 and an inorganic polymer 2, wherein the organic polymer 1 is contained in the pores of the porous inorganic polymer 2, the organic polymer 1 has the capacity of transporting positive charges or of transporting negative charges, the inorganic polymer 2 has the capacity of transporting negative charges or of transporting positive charges and having a thickness of $0.5-1.5~\mu$ m.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-26851 (P2000-26851A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ				テーマコード(参考)
C09K	11/06	680		C 0	9 K 11/0	6	680	3 K O O 7
H05B	33/14			H0	5 B 33/1	4	Α	4 J O O 2
							Z	•
// C08L	33/00			C 0	8 L 33/0	0		
	39/04				39/0	4		
			審査請求	未請求	蘭求項の	数30 OL	(全 21 頁	() 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-200215

(22)出願日

平成10年7月15日(1998.7.15)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 吉村 求

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

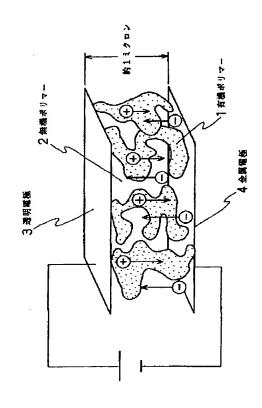
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光型有機・無機複合材料およびその製造法

(57)【要約】

【課題】 ピンホールが無く発光特性が発光面内で均一で、高効率発光、高輝度発光が可能で、かつ、発光寿命が安定に長期間保たれるEL材料を提供する。

【解決手段】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能または負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能または正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有する発光型有機・無機複合材料を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

1

【請求項2】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送剤を有 10 し、無機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項3】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項4】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分 20 から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項5】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有すること 30を特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項6】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

 サジニル)ビフェニル)、PT-TPD(4,4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル)、DPBI(4,4'-(2,2-ジフェニルビニレン)-1,1'-ビフェニル)、DTVBI(4,4'-(2,2-ジーパラメチルフェニルビニレン)-1,1'-ビフェニル)、m-MTDATA(4,4',4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、HDRZ(4-ビフェニルアミノフェニルービフェニルヒドラゾン)、Ru(II)錯体(ルテニウム(II)錯体)の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項8】 負電荷輸送剤として、AlQa(トリス(8-ヒドロキシーキノリノ)アルミニウム)、BeQ2(ビス(8-ヒドロキシーキノリノ)ベリリウム)、Zn(BOZ)2(亜鉛ービスーベンゾキサゾール)、Zn(BTZ)2(亜鉛ービスーベンゾチアゾール)、Eu(DBM)a(Phen)(トリス(1,3-ジフェニルー1,3-プロパンジオノ)(モノフェナントロリン)ユーロピウム(III))、Butyl-PBD(2-ビフェニルー5-(パラーtertーブチルフェニル)-1,3、4-オキサジアゾール)、TAZ(1ーフェニルー2ービフェニルー5ーパラーtertーブチルフェニルフェニルー1,3、4-トリアゾール)の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項9】 蛍光発光性化合物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項10】 蛍光発光性化合物あるいは分子が発光 性色素であることを特長とする請求項9記載の発光型有 機・無機複合材料。

【請求項11】 発光性色素がクマリン540、DCM 1、DCM2、ルブレン、キナクリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長とする請求項10記載の 発光型有機・無機複合材料。

【請求項12】 有機ポリマーが導電性ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記40 載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項13】 導電性ポリマーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少なくとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする請求項12記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項14】 有機ポリマーがアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項15】 アクリレート系ポリマーが、ポリメタ

アクリレート、ポリアルキルメタアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくとも一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項14記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項16】 無機ポリマーが金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項17】 金属アルコキシドが、アルコキシシラ 10 ン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシドであることを特長とする請求項16記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項18】 有機ポリマーと無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用いることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項19】 無機ポリマーを作製した後にその空孔 内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無 20 機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、 2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材 料。

【請求項20】 有機ポリマーと無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御されることを特長とする 請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・ 無機複合材料。

【請求項21】 一方の面が透明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項22】 透明電極が、仕事関数が大きな酸化インジュウム錫(ITO)、酸化錫(SnO $_2$)、酸化インジュウム(InO $_*$)の内から形成されていることを特長とする請求項21記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項23】 金属電極が、仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジュウム合金の内の少なくとも一つから形成されていることを特長とする請求項21記載の発光 40型有機・無機複合材料。

【請求項24】 透明電極と金属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項25】 透明電極を施したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直接蒸着により施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項26】 透明電極をアノード電極(陰極)と 巻、12号(1994) p.651等)。この様な無機し、金属電極をカソード電極(陽極)とし、電界を印加 50 材料系では、EL効果が効率よく出され、赤、青及び緑

することにより発光することを特長とする請求項21、 24または25記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項27】 透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で封止し、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24、25または26記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項28】 金属電極を覆う絶縁物がプラスチック 絶縁物であり、封止樹脂がエポキシ樹脂であることを特 長とする請求項27記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項29】 有機ポリマーと無機ポリマーの前駆体 を混合し同時にポリマー化させることを特長とする請求 項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機 複合材料の製造法。

【請求項30】 無機ポリマーを作製した後にその空孔 内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無 機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、 2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材 料の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、情報表示、平面光 源及びレーザー発振素子等に用いられる、電圧を印加す ることによりエレクトロルミネッセンスを発する、電界 駆動型発光材料である発光型有機・無機複合材料および その製造法に関する。具体的な応用例は、面発光体、レ ーザ、バックライト、携帯電話、文字ディスプレイ、画 像ディスプレイ、モニター画面、壁掛けテレビ、大画面 情報表示板、標識板、誘導灯、腕時計、電卓、タッチパ ネル、光通信用光源、カーナビ、車のインパネ、車両行 き先表示、車内案内、車内広告、夜間広告板、各種家電 品の情報表示パネル、ルームライト、イメージライト、 各種計測機器の情報表示パネル、アーティスティックラ イト、夜間安全服・帽子、機内誘導灯・誘導表示・通路 表示、各種医療機器情報表示パネル、フロアー案内表示 板、暗所微弱照明器具、室内インテリア照明装置、ショ ーケース用照明器具、ショーケース表示板、夜間店舗名 表示板、夜間用発光型看板、自動車車体用夜間標識板、 自動二輪車体用夜間標識板、自転車用夜間標識板等やレ ーザ発振材料等である。

[0002]

【従来の技術】従来のEL (エレクトロルミネセンス) 効果を用いた材料は、無機材料から成る物と有機材料か ら成る物とに区別されていた。

【0003】無機材料では、硫化亜鉛(ZnS)等が代表的な材料である(参照文献:田中、照明学会誌、78巻、12号(1994)p.651等)。この様な無機材料系では、EL効果が効率よく出され、赤・青及び緑

色の3原色が効率よく発光し、実用化も進んでいる。 し かしながら、前記無機材料の場合、1ミクロン厚で10 0ボルト以上の電圧 (電界強度100万ボルト/cm以 上)が必要であり、実用化を推進する際のネックになっ . ている。

【0004】この様な欠点を除くために、有機材料での EL材料が開発されてきた (参照文献:分子機能材料と 素子開発 (1994) p. 568 (株) エヌ・ティー・ エス等)。特に、1987年コダック社のTang等 が、多層構造型の高効率なEL材料系を開発して以来、 一層、注目を浴びてきた(参照文献: Tang他、Ap pl. Phys. Lett., 51 (12), 913 (1987))。そして、有機EL素子の優れたホール 輸送材料として作用する4,4',4"ートリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA) と4, 4' -ビス (3-メチルフ ェニルフェニルアミノ) ビフェニルとからのダブルホー ル輸送層と、トリ (8-キノリノラト) アルミニウムか らの発光層からなるEL素子が高い発光効率と意味のあ る耐久性を示すことが発表されている(参照文献:ヤス 20 ヒコ シロタ他、Appl. Phys. Lett., 65 (7), 15 (1994))。また、ホール輸送性 のトリフェニルアミンを側鎖に有するN-置換ポリメタ クリルアミドを合成し、積層型有機EL素子のホール輸 送層として使用し、陽極にインジュウムースズ酸化物 (ITO) 、陰極にマグネシウム-銀(10:1)、発 光層に電子輸送性のトリス (8-キノリノラト) アルミ ニウム (III) 錯体 (Alq3) を使用した二層型素子か ら10Vで6000cd/m²の高輝度が得られ、この ポリマーが高いホール輸送性を有し、有機EL素子のホ 30 ール輸送層として有効であることが示されている(高分 子論文集, Vol. 52, No. 4, pp. 216-2 20 (1995))。

【0005】有機材料での電界発光の基本原理は、図5 に示すように、仕事関数の大きなITO透明電極より正 電荷のホールが注入され、正電荷輸送剤中を対電極に向 かって移動する。一方、アルミ電極等の仕事関数の小さ な金属電極より負電荷エレクトロンが注入され、負電荷 輸送剤中を対電極に向かって移動する。なお、図5中の 3は透明電極、4は金属電極、10は有機電界発光材 料、aは励起分子からの発光、bはエキシトンである。 これらの正電荷と負電荷とが再結合し、電子一正孔対エ キシトンが生成する。このエキシトンのエネルギーが発 光性有機分子を一重項状態に励起し、この励起分子から 発光が起こる。なお、発光性有機分子は電荷輸送剤その もの自身が役割を担う場合と、ドーパントである蛍光発 光性化合物あるいは分子が役割を担う場合とがある。電 荷輸送剤の発光波長が望む波長と一致している場合に は、ドーパントとして蛍光発光性化合物あるいは分子を 添加しない。しかしながら、他の波長の発光を望む場合 50 の場合、電界強度は100万〜200万V/cmであ

には、望む波長に発光波長を持つ蛍光発光性化合物ある いは分子をドーパントとして添加する。ドーパントの濃 度は数%程度までが望ましい。従来の有機EL材料は、 図6に示すように、有機EL材料層自身の厚みは、ほぼ 100 nmに作製されている。なお、図6中の3は透明 電極、4は金属電極、11は正電荷輸送層、12は負電 荷輸送層である。この様な100nm厚程度の有機材料 系では、図6に示される透明電極と金属電極との間に は、10ボルト以下の低電圧を架けるだけでよい。しか しながら、電界強度は100万ボルト/cmと、無機材 料系と同程度の大きさとなる。これは、図6に示すよう に、薄膜化が可能なために、10ボルト以下の直流電圧 駆動が可能となるためであり、実用化研究が進められて 来ている。従来法の有機EL材料では、超薄膜であるた めに、注入された正負の両電荷が再結合する前に、対向 電極に到達する確率が高い。また、再結合を起こして も、電極が極近傍にあるために、電極でエキシトンが失 活させられて、発光性分子の励起効率が劣る。

【0006】この様に、従来の有機EL材料では、発光 輝度、発光効率とともに、材料の劣化が大きな欠点にな っている。また、従来の有機EL材料は、超高真空中で 薄膜を形成しなければならないこと、透明電極基板、例 えばITOガラスの電極部が極めて清浄に保たれなくて はならない必要があるために、作製プロセスを複雑にす るのみならず、大面積化が困難である。また、特に薄膜 であるため、ピンホールができやすく、電極間の短絡・ 導通が起こり、ブラックポイントが発生し面内発光特性 の均一度が劣化すると共に、電界発光素子としての寿命 を短くしている。薄膜であるために、機械強度が弱い。 また、薄膜であるために発光性分子数が少なく、高輝度 発光をさせるには、印加電圧を高くし、発光性分子がほ とんど全て励起状態にされる必要がある。発光性分子は 電荷輸送剤自身の場合と蛍光性化合物あるいは分子のド ーパントの場合とがある。これは、望む発光波長によ る。例えば、材料全てが発光性分子から成っているとし ても、分子の数は0.2~0.3個/nm3程度であ る。この様に発光性分子の数に余裕のない状態での発光 では、高輝度発光を達成するには、高電圧印加が必要に なる。発光性分子が高電圧印加されるために発光特性が 劣化し、長時間持続しての高輝度発光は困難である。さ らには、発光輝度が安定に大きく稼げないのでレーザ発 振も困難である。また、ITOガラス基板を用いるの で、重量が重くなる。有機材料だけのため、電界印加発 光時の発熱を発散できにくいために、発熱による寿命劣 化が起こりやすい。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】従来のEL材料では、 上述したように、無機材料ではEL特性は安定に得られ るが、駆動印加電圧が100Vから200Vと高い。こ

る。発光体は印加電界強度に応じた割合で励起され、そこから発光して基底状態に戻る。無機材料のEL材料は表示パネルとして、一部、実用化されている。しかしながら、高い駆動電圧と発光効率の低さが欠点となっている。発光効率は、最高駆動条件でも、せいぜい4~5 lm/W (ルーメンス/ワット)である。一般には1 lm/w程度である。特に、青色発光材料の発光効率は1 lm/wにも満たない。なお、LEDでは10 lm/w以上が得られている。

【0008】この様な、高い駆動電圧を解決するため に、有機EL材料が開発され、その結果、10V以下の 印加電圧で駆動するようになった。しかし、超薄膜 (1 00ナノメートル程度)であるために、印加電界強度は やはり100万V/cmと無機材料と同程度に高い。ま た、発光輝度、寿命に問題を持っている。特に、変換効 率は、駆動動作寿命が数千時間以上の実用化に求められ る条件では、ほとんどが数1m/wにも及ばない。超薄 膜であるため発光に関与する分子の数が少なく、発光輝 度の向上には高電圧の印加が必要である。高電圧印加は 材料自身を劣化させるために、材料の発光寿命に大きく 影響しているものと考えられる。また、有機材料では発 光メカニズムが無機材料系と異なっている。有機材料系 では、注入された正電荷と負電荷が材料中で再結合しエ キシトンを形成する。そのエネルギーで発光性分子を励 起し、励起された分子が発光を伴って基底状態に戻る。 そのため、有機材料系では、正電荷と負電荷が材料中に 効率よく注入され、それぞれの電荷がトラップされ消滅 することなく、対電荷と効率よく再結合し生成したエネ ルギーを発光性分子に与える必要がある。しかしなが ら、従来法の有機EL材料では、超薄膜であるために、 注入された正負の両電荷が再結合する前に、対向電極に 到達する確率が高い。また、再結合を起こしても、電極 が極近傍にあるために、電極でエキシトンが失活させら れて、発光性分子の励起効率が劣る。

【0009】また、従来の有機EL材料は超薄膜であるためにピンホールができやすく、材料の短絡・導通が起こり、発光輝度が面内で均一で無くなる。また、ピンホールは材料の駆動寿命を短くする。また、この様な従来の超薄膜有機EL材料は、真空蒸着法で作製されるために、作製プロセスが複雑になり、材料の大面積化が困難 40になる。

【0010】以上のように、有機電界発光材料(有機EL材料)では、発光効率、発光輝度の面内均一性、駆動寿命、大面積化に大きな問題を抱えている。

【0011】本発明では、有機ポリマーと無機ポリマーとから成る複合材料をホスト材料に用いて、上述した従来の有機電界発光材料(有機EL材料)での、発光効率、発光輝度の面内均一性、駆動寿命、大面積化等の欠点を解決しようとするものである。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明は、これらの欠点を解決するためになされたものであり、請求項1にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0013】請求項2にかかる発明は、有機ポリマーと 10 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送 剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有すること を特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0014】請求項3にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0015】請求項4にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0016】請求項5にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0017】請求項6にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0018】請求項7にかかる発明は、正電荷輸送剤として、TPD (N, N'ージフェニルーN, N'ービス (3ーメチルフェニル)ー $\begin{bmatrix} 1, 1' - \text{ビフェニル} \end{bmatrix}$ ー4, 4' - ジアミン (N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl)- $\begin{bmatrix} 1, 1' - \text{biphenyl} \end{bmatrix}$ -4, 4' - diamin e))、 $\alpha - \text{NPD}$ (N, N'ージフェニルーN, N'ービス ($\alpha - \text{TJ}$ ナル)ー $\begin{bmatrix} 1, 1' - \text{UJ} \\ 1, 1' - \text{biphenyl} \end{bmatrix}$ -4, 4' - Jiphenyl -0 4, 4' - Jiphenyl -1, 4' - Jiphenyl -4, 4' - Jiphenyl -6, 4' - Jiphenyl -7, $4' - \text{Jiphen$

50 ービス [N- (1ーナフチル) - N-フェニルーアミ

ノ] ビフェニル (4, 4′-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]biphenyl))、Cz-TPD(4,4'ーピス (9-カルバゾリル) -1, 1'-ビフェニル (4, 4'-Bis(9-carbazoly1)-1, 1'-bipheny1)) PTCDA (3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボキシリック ジアンハイドライド (3, 4, 9, 10-perylenetetracar boxylic dianhydride)) 、CuPc(銅フタロシアニ ン (Copperphtarocyanine)) 、 Zn TPP (亜鉛 (I I) 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリ ∠ (Zinc(II)5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyri n))、PO-TPD(4,4'-ビス(10-フェノ キサジニル) ビフェニル (4, 4'-Bis(10-phenoxaziny 1) biphenyl))、PT-TPD (4, 4'-ビス (10 ーフェノチアジニル) ビフェニル (4, 4' -Bis(10-phen othiazinyl)biphenyl)) DPBI (4, 4' -(2, 2-ジフェニルビニレン) -1, 1'-ビフェニ $/\nu$ (4, 4' -(2, 2-diphenylvinylene)-1, 1' -bipheny 1))、DTVBI (4, 4' - (2, 2-ジ-パラメチ ルフェニルビニレン)-1, 1' -ビフェニル (4, 4' -(2, 2-di-paramethylphenylvinylene)-1, 1'-bipheny 1))、m-MTDATA (4, 4', 4"ートリス(3 ーメチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (4, 4', 4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triph

enylamine))、HDRZ(4ービフェニルアミノフェ

ニルービフェニルヒドラゾン (4-biphenylaminophenyl-

biphenylhydrazone))、Ru (II) 錯体 (ルテニウム

(II) 錯体) の内の少なくとも一つを用いることを特長

とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複

合材料である。 【0019】請求項8にかかる発明は、負電荷輸送剤と して、AIQ3 (トリス (8-ヒドロキシーキノリノ) アルミニウム (tris(8-hydroxy-quinolino)aluminiu □)) 、BeQ₂ (ビス (8-ヒドロキシーキノリノ) べ リリウム (bis(8-hydroxy-quinolino)beryllium))、 Zn (BOZ) 2 (亜鉛ービスーベンゾキサゾール (Zin c-bis-benzoxazole))、Zn(BTZ)2(亜鉛ービス ーベンゾチアゾール (Zinc-bis-benzothiazole))、E u (DBM) 3 (Phen) (トリス (1, 3ージフェ ニルー1, 3-プロパンジオノ) (モノフェナントロリ ン) ユーロピウム (III) (tris(1, 3-diphenyl-1, 3-p 40 ropanediono) (monophenanthroline) Eu(III))) 、 B u tyl-PBD (2-ビフェニルー5+ (パラーter t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (2-biphenyl-5-(para-ter-butylphenyl)-1, 3, 4-oxad iazole))、TAZ(1-フェニルー2ービフェニルー 5-パラ-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール (1-phenyl-2-biphenyl-5-para-ter-butylph enyl-1, 3, 4-triazole)) の内の少なくとも一つを用

いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光

型有機・無機複合材料である。

【0020】請求項9にかかる発明は、蛍光発光性化合物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0021】請求項10にかかる発明は、蛍光発光性化 合物あるいは分子が発光性色素であることを特長とする 請求項9記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0022】請求項11にかかる発明は、発光性色素が10 クマリン540、DCM1、DCM2、ルプレン、キナクリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長とする請求項10記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0023】請求項12にかかる発明は、有機ポリマーが導電性ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0024】請求項13にかかる発明は、導電性ポリマーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少なくとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする請求項12記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0025】請求項14にかかる発明は、有機ポリマーがアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0026】請求項15にかかる発明は、アクリレート系ポリマーが、ポリメタアクリレート、ポリアルキルメタアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくとも一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項14記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0027】請求項16にかかる発明は、無機ポリマーが金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0028】請求項17にかかる発明は、金属アルコキシドが、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシドであることを特長とする請求項16記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0029】請求項18にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用いることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0030】請求項19にかかる発明は、無機ポリマー 50 を作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる

方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0031】請求項20にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御されることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0032】請求項21にかかる発明は、一方の面が透明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機 10複合材料である。

【0033】請求項22にかかる発明は、透明電極が、 仕事関数が大きな酸化インジュウム錫(ITO)、酸化 錫(SnO_2)、酸化インジュウム(InO_x)の内か ら形成されていることを特長とする請求項21記載の発 光型有機・無機複合材料である。

【0034】請求項23にかかる発明は、金属電極が、 仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム 合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、 マグネシウム銀合金、マグネシウムインジュウム合金の 20 内の少なくとも一つから形成されていることを特長とす る請求項21記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0035】請求項24にかかる発明は、透明電極と金属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項 1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0036】請求項25にかかる発明は、透明電極を施 したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、 金属電極が直接蒸着により施されている請求項1、2、 3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料で 30 ある。

【0037】請求項26にかかる発明は、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24または25記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0038】請求項27にかかる発明は、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金40属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で封止し、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24、25または26記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0039】請求項28にかかる発明は、金属電極を覆 う絶縁物がプラスチック絶縁物であり、封止樹脂がエポ キシ樹脂であることを特長とする請求項27記載の発光 型有機・無機複合材料である。

【0040】請求項29にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーの前駆体を混合し同時にポリマー化させ 50

ることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6 記載の発光型有機・無機複合材料の製造法である。

【0041】請求項30にかかる発明は、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料の製造法である。

[0042]

【発明の実施の形態】本発明の発光型有機・無機複合材料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有するまたは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有するまたは負電荷輸送剤を有するものであってもよい。

【0043】また、本発明の発光型有機・無機複合材料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有するまたは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有するまたは正電荷輸送剤を有するものであってもよい。

【0044】さらに、本発明の発光型有機・無機複合材料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有するまたは正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有するものであってもよい。

【0045】前記有機ポリマーまたは無機ポリマーが正電荷輸送能を有するとは、有機ポリマーまたは無機ポリマー自体が正電荷輸送能を有する(さらに正電荷輸送能を向上させるために正電荷輸送剤が加えられているものも含まれる)場合、および正電荷輸送能を有さない有機ポリマーまたは無機ポリマーに正電荷輸送剤を加えたために正電荷輸送能を有する場合を含む概念である。

【0046】前記有機ポリマーまたは無機ポリマーが負電荷輸送能を有する場合も同様である。

【0047】なお、電荷輸送能については、ホールドリフトモービリティーで、 $10^{-2}\sim10^{-5}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{V}\,\mathrm{s}\,$ が好ましく、より好ましくは $10^{-3}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{V}\,\mathrm{s}\,$ 以上である。また室温暗電導性で、 $10^{-11}\sim10^{-9}\mathrm{S}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^{-1}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-10}\mathrm{S}\,\mathrm{c}\,\mathrm{m}^{-1}$ 以上である

【0048】前記有機ポリマーは、たとえばポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラソリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン等の導電性ポリマーの1種以上であってもよく、また、ポリメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレート等のアク

リレート系ポリマーの1種以上であってもよい。導電性 ポリマーの場合、それ自体が電荷輸送能を有し、アクリ レート系ポリマーの場合、電荷輸送剤を加えることによ り電荷輸送能を有するようになる。

【0049】また、前記無機ポリマーは、たとえばアルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の1種以上の金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であってもよい。

【0050】前記発光型有機・無機複合材料中における 有機ポリマーと無機ポリマーとの比率はwt%で45: 10 55~55:45が好ましく、最も好ましくは50:5 0である。

【0051】前記ポーラスな無機ポリマーの空孔部とは、無機ポリマーが形成する空孔率(空孔の体積比)が好ましくは50~65%のポーラスなものの空孔部のことであり、空孔の径は一般に10~20ナノメートルのものである。このような無機ポリマーは、たとえばゲル化の条件(pH5前後の酸性状態)で、室温から100℃程度の温度で、金属アルコキシドの加水分解と重縮合反応を起こさせて得ることができる。

【0052】前記正電荷輸送剤としては、たとえばTP D(N, N' - ij)ルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' -ジアミン)、 $\alpha-NPD$ (N, N' -ジフェニルーN, $N' - \forall \lambda (\alpha - \tau) = [1, 1' - \forall \lambda = 1]$ ν] -4, 4' -ジアミン:4, 4' -ビス[N-(1ーナフチル) -N-フェニルーアミノ] ビフェニル)、 Cz-TPD(4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-1, 1'-ビフェニル)、PTCDA(3, 4, 9, 1 0-ペリレンテトラカルボキシリック ジアンハイドラ 30 イド)、CuPc (銅フタロシアニン)、ZnTPP (亜鉛 (II) 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポ ルフィリン)、PO-TPD (4, 4′ ービス(10-フェノキサジニル) ビフェニル)、PT-TPD (4, 4' -ビス (10-フェノチアジニル) ビフェニル)、 DPBI (4, 4' - (2, 2-i)7x=n)(2)-1, 1' -ビフェニル)、DTVBI (4, 4' -(2, 2-ジ-パラメチルフェニルビニレン)-1, 1'ービフェニル)、m-MTDATA(4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニ 40 ルアミン)、HDRZ (4-ビフェニルアミノフェニル - ビフェニルヒドラゾン) 、 R u (II) 錯体 (ルテニウ ム (II) 錯体、たとえば2, 2'-ビピリジルルテニウ ム錯体「Ru (bpv)₃]²⁺等)等の内の1種以上が 用いられる。

【0053】なお、正電荷輸送剤の割合は、発光型有機・無機複合材料中15~40wt%、さらには25wt%程度が好ましい。

【0054】また、前記負電荷輸送剤としては、たとえば $A1Q_3$ (トリス(8-ヒドロキシーキノリノ)アル

ミニウム)、BeQ2(ビス(8ーヒドロキシーキノリノ)ベリリウム)、Zn(BOZ)2(亜鉛ービスーベングキサゾール)、Zn(BTZ)2(亜鉛ービスーベングチアゾール)、Eu(DBM)s(Phen)(トリス(1、3-ジフェニル-1、3-プロパンジオノ)(モノフェナントロリン)ユーロピウム(III))、Butyl-PBD(2ービフェニル-5-(パラーtertーブチルフェニル)1、3、4-オキサジアゾール)、TAZ(1-フェニル-2-ビフェニル-5-パラーtertーブチルフェニル)1、3、4-トリアゾール)等の1種以上が用いられる。

【0055】なお、負電荷輸送剤の割合は、発光型有機・無機複合材料中15~40wt%、さらには25wt%程度が好ましい。

【0056】本発明における有機ポリマー部(有機ポリマー、電荷輸送剤など有機ポリマーを含んでいてもよい相、以下、有機部ともいう)及び無機ポリマー部(無機ポリマー、電荷輸送剤など無機ポリマーを含んでいてもよい相、以下、無機部ともいう)の少なくとも一方には、ドーパントとして蛍光発光性化合物あるいは分子(ドーパント発光剤)が含まれていてもよい。

【0057】前記蛍光発光性化合物あるいは分子(ドーパント発光剤)の濃度は材料全体に対して0.1~5w t%、さらには数w t%が望ましい。ドーパントの濃度はドーパントの蛍光量子効率が大きければ、低濃度で良く、蛍光量子効率が小さいと高濃度が必要になる。また、5%を超えるほどの高濃度になると、ドーパントが含まれている材料部の電荷輸送能が低下する傾向が生じやすくなる。すなわちドーパントとしては、蛍光の量子効率が高く、低濃度の添加ですむものが望ましい。蛍光発光性化合物あるいは分子は、電荷輸送剤の発光波長以外の発光を得たい場合に、得たい波長の光を発光させるために添加する。因ってドーパント発光剤は、必ずしも常に添加するわけではない。

【0058】前記蛍光発光性化合物あるいは分子としては、発光性色素、たとえばクマリン540 (3-(2'-Ben zothiazole)-7-N, N-diethylaminocoumarin、式:

[0059]

【化1】

【0060】)、DCM1 (4-Dicyanmethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran、式:

[0061]

【化2】

【0064】)、ルブレン (Rubrene、式:

[0065] 【化4】

CH = CH

[0062]), DCM2 (4-Dicyanmethylene-2-meth yl-6-(octahydroquinolizine[c, d]styryl)-4H-pyran, 式:

[0063]

【化3】

【0068】) 等の1種以上があげられる。

【0069】前記有機ポリマーと無機ポリマーは、それ ぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させて製造した ものであってもよく、また、無機ポリマーを作製した後 にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポ リマーと無機ポリマーとを混在させたものであってもよ い。それぞれに電荷輸送剤、蛍光発光性化合物あるいは 40 分子などを加えておいてもよい。

【0070】製造された発光型有機・無機複合材料にお いて、有機ポリマーと無機ポリマーとはナノメートルの オーダーで構造制御されていることが好ましい。

【0071】本発明の有機・無機複合材料は、一方の面 が透明電極に接し、他方の面には金属電極が施されてい る。

【0072】前記透明電極は、仕事関数が大きな酸化イ ンジュウム錫 (ITO)、酸化錫 (SnO2)、酸化イ

【0066】)、キナクリドン誘導体 (Quinacridone d

が好ましく、金属電極は、仕事関数が小さなアルミニウ ム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシ ウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネ シウムインジュウム合金等の内の少なくとも一つから形 成されていることが好ましい。

【0073】透明電極や金属電極は、双方が直接蒸着に より形成されていてもよく、透明電極を施したガラス基 板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直 接蒸着により形成されていてもよい。

【0074】本発明の有機・無機複合材料と透明電極お よび金属電極とを接触させ、透明電極をアノード電極

(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、 電界を印加することにより、本発明の複合材料は発光す る。また、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属 電極をカソード電極(陽極)とし、それぞれにリード線 を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいは ンジュウム(InOx)等の内から形成されていること 50 プラスチックで覆い、金属電極側をプラスチック等の絶

縁物で覆った後に、材料端面をエポキシ樹脂等の封止樹 脂で封止し、外部からの劣化因子となる不純物の侵入を 防ぎ、長時間安定に電界を印加することにより発光させ ることができる。

【0075】本発明を、本発明の発光型有機・無機複合 材料の模式図である図1にしたがって説明する。

【0076】本発明は、図1に示されるような、厚みが 0. 5~1. 5ミクロン、さらには0. 9~1. 4ミク ロン、たとえば1ミクロン程度で、現行の有機EL材料 に比べて、発光性分子が充分の量で存在し、高輝度発光 10 を余裕を持って行えるようにした発光型有機・無機複合 材料である。なお、図1において、3は透明電極、4は 金属電極、5は発光型有機・無機複合材料、6は透明電 極の透明カバー、7は金属電極のカバー、8は封止樹 脂、9はリード線である。

【0077】本発明における無機ポリマーとしては、た とえばゾルゲル法によるポーラスな細孔の多い材料が用 いられる。たとえばこの細孔部に有機ポリマーを含浸さ せることにより、本発明の発光型有機・無機複合材料が 製造される。無機部と有機部との界面は密着した状態に 20 ある。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、ド ーパント発光剤を必要に応じて入れることにより、高輝 度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を 提供することができる。電荷輸送剤の濃度は、正負の両 電荷共に材料全体に対して15~40wt%、さらには 25wt%程度が好ましい。なお、有機ポリマー部に正 電荷輸送剤 (負電荷輸送剤) が25wt%、無機ポリマ 一部に負電荷輸送剤(正電荷輸送剤)が25wt%含ま れ、全体の50wt%を電荷輸送剤がしめることになる のが最も好ましい。

【0078】上記の有機・無機複合材料は常圧下で作製 でき、超高真空条件を必要としない。よって、大面積の 発光材料が作れる。また、発光時にでる熱の放逸も無機 材料部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させる ことができる。

【0079】また、有機材料の柔軟性と無機材料の剛直 性とを相乗的に合わせ持った加工性に優れた材料が得ら れる。

【0080】本発明の複合材料自身は、たとえば1ミク ロン程度の厚みにされるが、その内部は図2 (本発明の 40 発光型有機・無機複合材料の内部構造と電荷の移動を表 わす模式図、図中の1は有機ポリマー部、2は無機ポリ マー部を示す) に示されるように、ナノメータオーダで 制御されているので、電荷再結合とそのエキシトンエネ ルギーによる発光性分子の励起を効率よく行うことがで きる。よって、印加電界も、従来の有機EL材料および 無機EL材料に対して用いられてきた100万ボルト/ cmより低くできる。さらに、電極から離れたところ で、エキシトンにより発光性分子が励起されるので、発

材料は1ミクロン程度の厚みにされるため、発光成分の 分子数が多くなり、高輝度発光を余裕を持って行える。 即ち、従来法のように高電圧を印加しなくとも、高輝度 発光が行えるようになる。その結果駆動寿命も長くな る。

【0081】また、本発明の複合材料自身は1ミクロン 程度の厚みであるために、ピンホールが生成しなくな り、電極間での導通が無くなり、発光輝度の面内の均一 性が良くなると共に、電界発光素子としての寿命が長く なる。

【0082】本発明の有機・無機複合材料は、正電荷輸 送剤と負電荷輸送剤とが別々に無機部 (無機ポリマー 部)と有機部(有機ポリマー部)のどちらかに含まれて いる有機・無機複合材料であってもよく、無機部と有機 部の少なくともどちらか一方に正電荷輸送剤と負電荷輸 送剤の両方ともが含まれている有機・無機複合材料であ

【0083】正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが別々に無 機部と有機部のどちらかに含まれている場合には、各電 荷は有機・無機界面で再結合を行うまでは効率よく移動 できる。それは、無機部と有機部とが共に、数ナノメー タから数十ナノメータのサイズから成っているので、各 電荷は途中でトラップされずに、効率よく有機・無機界 面にまで到達するからである。有機・無機界面までの距 離も各材料部は蛇行した、編み目構造であるので、界面 までの距離もせいぜい百ナノメータ程度になる。そのた めに、各電荷は材料の厚み1ミクロン程度をも移動する 必要は無く、有機部と無機部の材料界面に到達でき、無 機部と有機部との界面でのみ効率よく再結合する。さら に、発光性分子のエキシトンによる励起にとって不利と なる電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられる。さら に、無機部と有機部の接触界面は従来の平面構造でな く、曲面構造であるので、接触面積は広くなり、正電荷 と負電荷との再結合の確率が一段と高くなり効率よくな

【0084】無機ポリマーあるいは有機ポリマーのどち らか一方に、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とを同時に含 ませた場合も、材料の厚みが1ミクロン程度も有るため に、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが同時に含まれたと しても、正負の各電荷は対向する別々の電極から注入さ れるために、両電荷は対向方向に移動して行き、両電極 とは離れた所で再結合し、電極近傍でのエキシトンの失 活が抑えられ、エキシトンによる発光性分子を効率よく 励起し、高効率な電界発光が達成される。発光性分子と しては、電荷輸送剤自身がその役割を担う場合と、電荷 輸送剤の発光波長以外の光を発光させたいときには、そ の波長を蛍光波長とする蛍光発光性化合物あるいは分子 をドーパントとして添加する場合とがある。因って、蛍 光発光性化合物あるいは分子は必ずしも、添加されるわ 光性分子からの発光効率も大きくなる。また、本発明の 50 けではない。添加される場合には、種々の波長の発光が

可能となる。なお、有機部と無機部のどの部分も、蛇行 しながら、それぞれ両電極と接している構造をしてい る。

【0085】各電極は有機・無機複合材料表面を研磨後 に直接蒸着する。このため、本発明の有機・無機複合材 料と透明電極と金属電極の両電極との接触が密になり、 電荷注入効率が上がる。

【0086】本発明では、各電極は、図1、図2及び図 3 (本発明の発光型有機・無機複合材料の研磨後の表面 状態の模式図) に示されるように、無機部と有機部の双 10 方に接触させる。しかし、たとえば無機部に正電荷輸送 剤が含まれており、有機部には、負電荷輸送剤が含まれ ている場合には、無機部には仕事関数の大きいITO電 極のみから正電荷が注入される。また、有機部には仕事 関数の小さな金属電極のみから負電荷が注入される。各 電荷輸送剤が含まれる材料部が逆の場合には(無機部に 負電荷輸送剤、有機部に正電荷輸送剤が含まれる場 合)、無機部には金属電極からのみ、負電荷が注入され る。有機部にはITO電極のみから正電荷が注入され る。この様に、各電極は、選択的に正か負の電荷を無機 20 部あるいは有機部に注入する。即ち、各材料部(有機部 と無機部)はそこに含まれる電荷輸送剤の性質により、 正電荷か負電荷のどちらかのみが選択的に注入される。 また、無機部と有機部との比率、あるいは、正電荷輸送 剤と負電荷輸送剤の比率を最適に選び(電荷輸送剤の種 類によりこの比率は変化するかも知れないが)、注入さ れる正電荷と負電荷とのバランスを最適化させる。最適 に選ぶのは、正電荷と負電荷の注入量が、できうる限り 等しくなるようにするためである。その結果、正電荷と 負電荷との再結合とエキシトン形成が高効率化できる。 また、電極から離れたところでホールとエレクトロンが 再結合できるので、電極近傍でのエキシトンの失活を抑 えられ、発光効率が増す。以上のようにして、高効率、 高輝度、長寿命駆動、および大面積の電界発光材料を提 供することができる。

【0087】なお、有機部にポリビニルカルバゾール (PVK) の様なホール輸送性のあるポリマーが含まれていても、アルミノキノリニウム (AlQa) の様な電子輸送剤をPVKに対して50wt%以上にまで含むようにすれば、電子輸送を行わせることが可能になる。P 40 VKにホール輸送剤を含ませれば、いよいよホール輸送能が増大する。

【0088】有機ポリマーか無機ポリマーかのどちらか 一方に正負の両電荷輸送剤が含まれる場合には、ITO 電極から正電荷が、対向電極である金属電極から負電荷 が、それぞれ両電荷輸送剤を含む同一の材料部に注入さ れる。しかし、これら両電荷は1ミクロン程度の厚みの 材料内を対向して移動するため、電極面から離れた材料 内部で両電荷が再結合し、エキシトンを生成し、発光性 分子を効率よく励起し発光させる。 【0089】本発明の有機・無機複合材料では加工性の良さから表面研磨が行える。その結果、表面は無機部と有機部とが明確に区別されて存在する。即ち、密着した状態で分離している(図3)。そのために、透明電極と金属電極の両電極は、それぞれ選択的にホールとエレクトロンとを無機部と有機部とに注入することができる。厚みのコントロールもでき、表面の平滑性も得られる。その結果、電極材料が均一に密着され、電荷注入の効率が良くなる。

【0090】以上のように本発明の有機・無機複合材料では、電界印加により、効率よく正負の両電荷が注入され、それらは、また、効率よく再結合しエキシトンを形成し、そのエネルギーで発光性分子を励起し、電界発光が効率よく起こる。また、厚みも1ミクロン程度の薄さであるが、従来の有機EL材料よりも10倍厚く、ピンホールの生成が無く、発光輝度が材料面内で均一であり、駆動動作寿命を長くしてくれる。また、有機材料を含んでいるため、材料の加工性に優れ、無機材料を含んでいるために、材料の光学特性にも優れる。また、無機材料は発光時の発熱を放逸してくれるために、材料の駆動動作寿命が延びる。

[0091]

【実施例】つぎに、本発明を実施例にもとづいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0092】実施例1

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有 機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用い る。テトラエトキシシラン (TEOS) 10gと負電荷 輸送剤A1Q。1.5gとを2.5gのエタノールに溶 かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えて p H 5. 0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水 分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理 (90℃、 20時間) を行い、A 1 Q₃を含んだS i O₂の無機ガラ ス (直径が15 cm) を得た。このガラスは15ナノメ ートルの空孔を有していた (窒素吸着実験とBET法に より測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は58%で あった。このガラスを、ビニルカルバゾール3gと2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1mgおよび正電荷 輸送剤TPD 1.5gを含むテトラヒドロフラン (T HF)溶液中に入れ、上記のSiO₂の無機ガラス中で ビニルカルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記T HF溶液は全て消費された。その結果、上記のAIQ3 を含んだSiO₂の無機ガラス中に、TPDを含んだポ リビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機 ・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の 厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨 を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れ た有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の 一面に、透明な導電性の酸化インジュウム錫 (ITO) 50 を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成し

た。ITOの表面抵抗が20Ω/口になるようにした。 次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金 $(A \mid / L \mid = 10/1)$ を 30 n m の 厚みで 蒸着し、 カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性 ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合 材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、AI/L i電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全 端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた 複合材料のITO電極をプラス電位に、AI/Li電極 をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。そ の結果、図4に示されるような、印加電圧・発光輝度特 性を示した。即ち、印加電圧30ボルト (V) から約 0.1 c d/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて 行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が70 Vで5 00 c d/m²の発光、印加電圧が100 Vで2500 c d/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長 中心が545nmで、発光波長半値幅が約100nmの 黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因ら ず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合 材料への印加電圧を70Vに固定して、発光させ続けた ところ、初期の500cd/m2の発光が半減するの は、5000時間が経ってからであった。この様に、本 実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各 種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。な お、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良い ものであっても1000時間程度である(参照文献:H osokawa他、Synth. Met., 91, (1 997) p. 3).

【0093】実施例2

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有 30 機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用い る。テトラエトキシシラン (TEOS) 10gと正電荷 輸送剤TPD 1.5gとを2.5gのエタノールに溶 かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5. 0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水 分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90℃、 20時間)を行いTPDを含んだSiO₂の無機ガラス (直径が15 cm) を得た。このガラスは14ナノメー トルの空孔を有していた (窒素吸着実験とBET法によ り測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は59%であ 40 った。このガラスを、ビニルカルバゾール3gと2, 2′ーアゾビスイソブチロニトリル1mgおよび負電荷 輸送剤AIQ3を1.5gを含むテトラヒドロフラン溶 液中に入れ、上記のSiO₂の無機ガラス中でビニルカ ルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液 は全て消費された。その結果、上記のTPDを含んだS i O₂の無機ガラス中に、A I Q₃を含んだポリビニルカ ルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合 材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1. 2マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚 50

みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無 機複合材料を得た。得られた複合材料の一面に、透明な 導電性の酸化インジュウム錫(ITO)を直流スパッタ 一法で蒸着させ、アノード電極を形成した。 ITOの表 面抵抗が20Ω/□になるようにした。次に、前記複合 材料の他方の面に、AIとLiの合金(AI/Li=1 0/1) を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形 成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付 けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極 面を透明硝子板で覆い、AI/Li電極面を、ABS樹 脂で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。 この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電 位に、AI/Li電極をマイナス電位に成るように、直 流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発 光特性を示した。即ち、印加電圧28ボルト (V) から 約0.1 c d/m²の発光が始まった。印加電圧を上げ て行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が73Vで 500 c d / m²の発光、印加電圧が100 V で 230 0 c d/m²の発光が達成された。この発光は、発光波 長中心が547nmで、発光波長半値幅が約100nm の黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因 らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複 合材料に印加電圧を73Vに固定して、発光させ続けた ところ、初期の500cd/m2の発光が半減するの は、5000時間が経ってからであった。この様に、本 実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各 種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。な お、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良い ものであっても1000時間程度である(参照文献:H osokawa他、Synth. Met., 91, (1 997) p. 3).

【0094】実施例3

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有 機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用い る。テトラエトキシシラン (TEOS) 10gと負電荷 輸送剤AIQ3を1.5gと蛍光発光性分子(発光性色 素) DCM2を15mgとを2.5gのエタノールに溶 かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えて p H 5. 0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水 分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理 (90℃、 20時間)を行いAlQ₃と蛍光発光性分子DCM2を 含んだSiO₂の無機ガラス(直径が15cm)を得 た。このガラスは15ナノメートルの空孔を有していた (窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率 (空孔の体積比)は58%であった。このガラスを、ビ ニルカルバゾール3gと2,2'-アゾビスイソブチロ ニトリル1mgおよび正電荷輸送剤TPD 1.5gを 含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、上記のSiOz の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重合を起こさせ た。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結

果、上記のAIQ3とDCM2とを含んだSiO2の無機 ガラス中に、TPDを含んだポリビニルカルバゾールを 有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。 得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメ ータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マ イクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が 得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の 酸化インジュウム錫 (ITO) を直流スパッター法で蒸 着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が 20 Ω/□になるようにした。次に、前記複合材料の他 10 方の面に、AIとLiの合金 (AI/Li=10/1) を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。 両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以 上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明 アクリル板で覆い、AI/Li電極面を、ABS樹脂で 覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この 電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位 に、AI/Li電極をマイナス電位に成るように、直流 電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光 特性を示した。即ち、印加電圧35ボルト(V)から約 0.1 c d/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて 行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が75 Vで5 00 c d/m²の発光、印加電圧が100 Vで2000 c d/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長 中心が630nmで、発光波長半値幅が約70nmの赤 色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同 一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料 に印加電圧を75Vに固定して、発光させ続けたとこ ろ、初期の500cd/m2の発光が半減するのは、3 000時間が経ってからであった。この様に、本実施例 では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発 光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現 状の500cd/m2の発光が半減するのは良いもので あっても1000時間程度である(参照文献: Hoso kawa他、Synth. Met., 91, (199 7) p. 3) 。

【0095】実施例4

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)10gと負電荷 40 輸送剤AlQ3を1.5gと正電荷輸送剤TPD 1.5gとを2.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90 $^{\circ}$ $^{\circ}$

スイソブチロニトリル1mgおよび正電荷輸送剤TPD 1.5gを含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、上 記のSiO₂の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重 合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費され た。その結果、上記のAIQsとTPDとを含んだSi O2の無機ガラス中に、TPDを含んだポリビニルカル バゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材 料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3 マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚み が1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機 複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明 な導電性の酸化インジュウム錫 (ITO) を直流スパッ ター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。 ITOの 表面抵抗が200/□になるようにした。次に、前記複 合材料の他方の面に、MgとAgの合金(Mg/Ag= 9/1) を50 n m の 厚みで 蒸着し、 カソード 電極を 形 成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付 けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極 面を透明アクリル板で覆い、Mg/Ag電極面を、ポリ プロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面をエポキシ樹 脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO 電極をプラス電位に、Mg/Ag電極をマイナス電位に 成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類 似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧40ボ ルト (V) から約0.1 c d/m^2 の発光が始まった。 印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加 電圧が80Vで500cd/m²の発光、印加電圧が1 00Vで2300cd/m²の発光が達成された。この 発光は、発光波長中心が540nmで、発光波長半値幅 が約80nmの黄緑色の発光である。発光波長特性は、 印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を 取り付けた複合材料に印加電圧を80Vに固定して、発 光させ続けたところ、初期の500cd/m²の発光が 半減するのは、4000時間が経ってからであった。こ の様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って 持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分 かった。なお、現状の500cd/m2の発光が半減す るのは良いものであっても1000時間程度である(参 照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)

【0096】実施例5

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてメチルメタアクリレート(MMA)を用いる。テトラエトキシシラン(TEOS) 10gと負電荷輸送剤AlQ3を1.5gとを2.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をITO電極を蒸着させたガラス基板上に塗布し、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90 \mathbb{C} 、20 時間)を行いAlQ3を含んだSiO2の無機ガラス(直径が15 cm)

を得た。このガラスは15ナノメートルの空孔を有して いた (窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空 孔率(空孔の体積比)は58%であった。このガラス を、メチルメタアクリレート (MMA) 2.8gと2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1mgおよび正電荷 輸送剤TPD 1.5gを含むテトラヒドロフラン溶液 中に入れ、上記のSiO2の無機ガラス中でMMAの重 合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費され た。その結果、上記のAlQ3を含んだSiO2の無機ガ ラス中に、TPDを含んだポリメチルメタアクリレート (PMMA)を有機ポリマー部として含む有機・無機複 合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは 1. 3マイクロメータであった。 I TOガラス基板上の 有機・無機複合材料をバフ研磨等の研磨を行い、厚みが 1. 1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複 合材料が得られた。得られた複合材料のITOガラス基 板の反対面に、AlとLiの合金 (Al/Li=10/ 1) を 3 0 n m の 厚みで 蒸着 し、 カソード 電極 を 形成 し た。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付け た。以上のようにして得られた複合材料のA1/Li電 20 極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面 をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合 材料のITO電極をプラス電位に、AI/Li電極をマ イナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結 果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印 加電圧45ボルト (V) から約0.1 c d/m2の発光 が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は 上昇し、印加電圧が70Vで400cd/m²の発光、 印加電圧が100Vで2000cd/m²の発光が達成 された。この発光は、発光波長中心が545nmで、発 光波長半値幅が約100nmの黄緑色の発光である。発 光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次 に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を70V に固定して、発光させ続けたところ、初期の400cd /m²の発光が半減するのは、4000時間が経ってか らであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が 長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用 できることが分かった。なお、現状の500cd/m² の発光が半減するのは良いものであっても1000時間 程度である(参照文献:Hosokawa他、Synt 40 h. Met., 91, (1997) p. 3).

【0097】実施例6

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)を10gとA1Q3を1.5g、さらに、ビニルカルバゾール3gとαーNPDを1.5gと2,2′ーアゾビスイソブチロニトリルを1mgとを5gのエタノールと5gのテトラヒドロフラン混合溶液に溶かした。上記溶液に硝酸水溶液を加えてρ H5.0に調製し、この液をテフロンシャー50

レ中に入れ、加水分解・重縮合法によるTEOSのゲル 化とビニルカルバゾールの重合を起こさせた。その結 果、相溶性の関係でAIQ3の大半と一部のα-NPD とを含んだSiO₂を無機ポリマー部とし、α-NPD の大半と一部のAIQsとを含んだポリビニルカルバゾ ールを有機ポリマー部とする有機・無機複合材料 (TH Fで有機部を溶出させたものは18ナノメートルの空孔 を有しており (窒素吸着実験とBET法により測定)、 空孔率は57%であった)を得た。得られた有機・無機 複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研 磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学 特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた 複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジュウム錫 (ITO) を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電 極を形成した。 ITOの表面抵抗が200/口になるよ うにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AIとL iの合金 (Al/Li=10/1) を30nmの厚みで 蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線 を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得ら れた複合材料のITO電極面を透明硝子板で覆い、AI /Li電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それら の全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付 けた複合材料のITO電極をプラス電位に、AI/Li 電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加し た。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示し た。即ち、印加電圧45ボルト (V) から約0.1 c d /m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連 れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が70Vで400cd /m²の発光、印加電圧が100Vで2000cd/m² の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が54 5 n m で、発光波長半値幅が約100 n m の黄緑色の発 光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特 性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加 電圧を70 Vに固定して、発光させ続けたところ、初期 の400cd/m²の発光が半減するのは、4000時 間が経ってからであった。この様に、本実施例では、高 輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示 機器等に利用できることが分かった。なお、現状の50 0 c d/m²の発光が半減するのは良いものであっても 1000時間程度である(参照文献:Hosokawa 他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0098】実施例7

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシジルコニア、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシジルコニア(TEOZr)6gと負電荷輸送剤BeQ $_2$ を1.5gとを3.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理

(100°C、20時間)を行いBeQ₂を含んだZrO₂ の無機ガラス (直径が15 cm) を得た。このガラスは 13ナノメートルの空孔を有していた (窒素吸着実験と BET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比) は55%であった。このガラスを、ポリビニルカルバゾ ール3gと正電荷輸送剤m-MTDATA 1.9gを 含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、テトラヒドロフ ランを蒸発除去した。その結果、上記のBeQ2を含ん だZrO2の無機ガラス中に、m-MTDATAを含ん だポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む 10 有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材 料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の 研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が 優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材 料の一面に、透明な導電性の酸化インジュウム錫(IT O) を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形 成した。ITOの表面抵抗が20Q/口になるようにし た。次に、前記複合材料の他方の面に、AIとLiの合 金 (A I / L i = 1 0 / 1) を 3 0 n m の厚みで蒸着 し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導 電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた 複合材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、AI **/Li電極面を、ABS樹脂で覆い、それらの全端面を** エポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材 料のIT〇電極をプラス電位に、AI/Li電極をマイ ナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結 果、図(4)と類似の、電圧・発光特性を示した。即 ち、印加電圧30ボルト (V) から約0.1cd/m2 の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光 輝度は上昇し、印加電圧が78Vで450cd/m²の 発光、印加電圧が100Vで2100cd/m2の発光 が達成された。この発光は、発光波長中心が516nm で、発光波長半値幅が約80mmの緑色の発光である。 発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。 次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を78 Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の450c d/m²の発光が半減するのは、5500時間が経って からであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光 が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利 用できることが分かった。なお、現状の500cd/m 40 ²の発光が半減するのは良いものであっても1000時 間程度である (参照文献: Hosokawa他、Syn th. Met., 91, (1997) p. 3).

[0099]

【発明の効果】請求項1の発明によれば、有機ポリマー と無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポ リマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポ リマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸 送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有するこ とを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、

厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起りにく く、有機エレクトロンルミネッセンス材料に比べて、発 光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って 行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することが できる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより 高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法の ように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるよう になる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行える ので、安定に長時間効率よく発光させることができる。 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化 が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの 界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命の エレクトロルミネッセンス材料を提供することができ る。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直 性とを相乗的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0100】請求項2の発明によれば、有機ポリマーと 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送 剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有すること を特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚 みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにく く、有機エレクトロンルミネッセンス材料に比べて、発 光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って 行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することが できる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより 高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法の ように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるよう になる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行える ので、安定に長時間効率よく発光させることができる。 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化 が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの 界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命の エレクトロルミネッセンス材料を提供することができ る。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直 性とを相乗的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0101】請求項3の発明によれば、有機ポリマーと 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送 能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有すること を特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚 みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにく く、有機エレクトロンルミネッセンス材料に比べて、発 光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って 行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することが できる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより 高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法の ように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるよう 50 になる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行える

ので、安定に長時間効率よく発光させることができる。 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化 が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの 界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命の エレクトロルミネッセンス材料を提供することができ る。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直 性とを相乗的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0102】請求項4の発明によれば、有機ポリマーと 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送 剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有すること を特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚 みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにく く、有機エレクトロンルミネッセンス材料に比べて、発 光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って 行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することが できる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより 高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法の ように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるよう になる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行える ので、安定に長時間効率よく発光させることができる。 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化 が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの 界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命の エレクトロルミネッセンス材料を提供することができ る。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直 性とを相乗的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0103】請求項5の発明によれば、有機ポリマーと 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能 および負電荷輸送能の双方を有し、0.5~1.5ミク ロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機 複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加 時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロンルミネッセ ンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝 度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス 材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電 圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、 本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高 輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の 放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光 させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件 下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマ ーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝 度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を 提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と 無機ポリマーの剛直性とを相乗的に合わせ持ち加工性に 優れる。

40

【0104】請求項6の発明によれば、有機ポリマーと 無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリ マーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリ マーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤 および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5~1.5ミク ロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機 複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加 時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロンルミネッセ ンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝 度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス 材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電 圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、 本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高 輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の 放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光 させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件 下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマ ーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝 度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を 提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と 無機ポリマーの剛直性とを相乗的に合わせ持ち加工性に 優れる。

【0105】請求項7の発明によれば、正電荷輸送剤と して、**TPD (N, N' ージフェニルーN, N' ービス** $4, 4' - \tilde{y}r \in \mathcal{Y}$) $\alpha - NPD(N, N' - \tilde{y}z = 1)$ -N, N'-ビス (α-ナフチル)-[1, 1'-ビ フェニル]-4, 4' -ジアミン: 4, 4' -ビス [N]- (1-ナフチル) -N-フェニル-アミノ]ビフェニ ル)、Cz-TPD (4, 4'-ビス (9-カルバゾリ (1, 1) -1, (1, 1) -ビフェニル)、PTCDA (3, 4, 1)9,10-ペリレンテトラカルボキシリック ジアンハ イドライド)、CuPc (銅フタロシアニン)、ZnT PP (亜鉛 (II) 5, 10, 15, 20-テトラフェニ ルポルフィリン)、PO-TPD(4, 4'-ビス(1)0-フェノキサジニル) ビフェニル)、PT-TPD $(4, 4' - \forall z) (10 - z) + (4, 4' - \forall z) (10 - z) + (4, 4' - \forall z) = (4, 4' - \forall z) + (4, 4' - \forall$ ル)、DPBI (4, 4' - (2, 2-ジフェニルビニ レン) -1, 1' -ビフェニル)、DTVBI (4, $4' - (2, 2 - \vec{y} - \vec{x}) + \vec{y} +$ 1, 1' -ピフェニル)、m-MTDATA (4, 4′, 4″ートリス(3-メチルフェニルフェニルアミ ノ)トリフェニルアミン)、HDRZ(4-ビフェニル アミノフェニルービフェニルヒドラゾン)、Ru (II) 錯体 (ルテニウム (II) 錯体) の内の少なくとも一つを 用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発 光型有機・無機複合材料であるため、請求項2、4また は6記載の発光型有機・無機複合材料における高輝度・ 高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性 50 をさらに改善することができる。

【0106】請求項8の発明によれば、負電荷輸送剤と して、AIQ。(トリス (8-ヒドロキシーキノリノ) アルミニウム)、BeQ2(ビス(8-ヒドロキシーキ ノリノ) ベリリウム)、Zn (BOZ) 2 (亜鉛ービス -ベンゾキサゾール)、Zn (BTZ)₂(亜鉛-ビス ーベンゾチアゾール)、Eu (DBM) 3 (Phen) (トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオ ノ) (モノフェナントロリン) ユーロピウム (II I))、Butyl-PBD (2-ビフェニル-5-(パラ-ter-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)、TAZ (1-フェニル-2-ビフェニ ル-5-パラーter-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール)の内の少なくとも一つを用いることを特 長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機 複合材料であるため、請求項2、4または6記載の発光 型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命 のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善す ることができる。

【0107】請求項9の発明によれば、蛍光発光性化合 物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部 20 及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長 とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型 有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、 4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料におけ る高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス 材料の特性をさらに改善することができる。すなわち、 電荷輸送剤の発光波長以外の光を発光させるときには、 発光性分子として、発光させたい波長を蛍光波長とする 蛍光発光性化合物あるいは分子をドーパントとして添加 することができ、種々の波長の光を発光する発光材料を 30 提供することができる。

【0108】請求項10の発明によれば、蛍光発光性化 合物あるいは分子が発光性色素であることを特長とする 請求項9記載の発光型有機・無機複合材料であるため、 請求項9の発光型有機・無機複合材料における高輝度・ 髙効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性 をさらに改善することができる。

【0109】請求項11の発明によれば、発光性色素が クマリン540、DCM1、DCM2、ルブレン、キナ クリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長 40 とする請求項10記載の発光型有機・無機複合材料であ るため、請求項10の発光型有機・無機複合材料におけ る高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス 材料の特性をさらに改善することができる。

【0110】請求項12の発明によれば、有機ポリマー が導電性ポリマーであることを特長とする請求項1、 2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材 料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載 の発光型有機・無機複合材料における有機部がPVKの 様な正電荷輸送能のあるポリマーであっても、アルミノ 50 合材料におけるポーラスな細孔の多い無機部を常圧下で

キノリニウム (AIQ₃) の様な負電荷輸送剤をPVK に対して50wt%以上にまで含むようにすれば、負電 荷輸送が行われることが可能になり、PVKに正電荷輸 送剤を含ませれば、いよいよ正電荷輸送能が増大する。

【0111】請求項13の発明によれば、導電性ポリマ ーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロ セン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニ レン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少な くとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする 請求項12記載の発光型有機・無機複合材料であるた め、請求項12記載の発光型有機・無機複合材料におけ る負電荷輸送能や正電荷輸送能をさらに改善することが できる。

【0112】請求項14の発明によれば、有機ポリマー がアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求 項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機 複合型材料であるため、請求項1、2、3、4、5また は6記載の発光型有機・無機複合材料における透明性が 高くなり、光の透過性を改善することができる。

【0113】請求項15の発明によれば、アクリレート 系ポリマーが、ポリメタアクリレート、ポリアルキルメ タアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポ リヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくと も一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とす る請求項14記載の発光型有機・無機複合材料であるた め、請求項14記載の発光型有機・無機複合材料におけ る特性をさらに改善することができる。

【0114】請求項16の発明によれば、無機ポリマー が金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反 応させた高分子であることを特長とする請求項1、2、 3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料で あるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発 光型有機・無機複合材料におけるポーラスな細孔の多い 無機部を常圧下で超高真空条件を必要としないで容易に 製造することができる。この結果、大面積の発光型有機 ・無機複合材料を作ることができる。

【0115】請求項17の発明によれば、金属アルコキ シドが、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコ キシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシ ドであることを特長とする請求項16記載の発光型有機 ・無機複合材料であるため、請求項16記載の発光型有 機・無機複合材料におけるポーラスな細孔の多い無機部 をさらに容易に製造することができる。

【0116】請求項18の発明によれば、有機ポリマー と無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時 にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用 いることを特長とする請求項1、2、3、4、5または 6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項 1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複

超高真空条件を必要としないで容易に製造することができ、かつ、無機部と有機部との界面が密着した状態のものにすることができる。この結果、大面積の発光型有機・無機複合材料を作ることができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、発光剤を入れることにより、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。

【0117】請求項19の発明によれば、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させること 10を特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における無機部と有機部との界面を密着した状態にすることができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、発光剤を入れることにより、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。

【0118】請求項20の発明によれば、有機ポリマー と無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御 されることを特長とする請求項1、2、3、4、5また は6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求 項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機 複合材料において生成したホールとエレクトロンとが途 中でトラップされずに、効率よく有機・無機界面にまで 到達することができる。界面までの距離も各材料部は蛇 行した、編み目構造であるので、有機・無機界面までの 距離もせいぜい百ナノメータ程度になる。そのために、 材料の厚み1ミクロン程度を移動する必要は無く、有機 部と無機部の界面に到達することができ、無機部と有機 部との界面でのみ効率よく再結合する。さらに、発光性 分子のエキシトンによる励起にとって不利となる電極近 傍でのエキシトンの失活が抑えられる。さらに、無機部 と有機部の接触界面は従来の平面構造でなく、曲面構造 であるので、接触面積は広くなり、正電荷と負電荷との 再結合の確率が一段と効率よくなる。電荷再結合とその エキシトンエネルギーによる発光性分子の励起を効率よ く行えるので、印加電界は、従来の無機エレクトロルミ ネッセンス材料及び有機エレクトロルミネッセンス材料 に用いられている印加電界100万ボルト/cm以下に 40 することができる。さらに、電極から離れたところで、 発光性分子が励起されるので、発光分子からの発光効率 も大きくなる。正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが別々に 無機部と有機部のどちらかに含まれている場合には、各 電荷は有機・無機界面で再結合を行うまでは効率よく移 動することができる。また、厚みが1ミクロン程度も有 るために、無機ポリマーあるいは有機ポリマーのどちら か一方にのみ、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが同時に 含まれたとしても、正負の各電荷は対向する別々の電極 から注入されるために、両電荷は対向方向に輸送されて 50

いき、両電極とは離れた所で再結合し、電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられ、エキシトンによる発光性分子を効率よく励起し、高効率な電界発光が達成される。 なお、有機部と無機部のどの部分も、蛇行しながら、それぞれ両電極と接している。

【0119】請求項21の発明によれば、一方の面が透 明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求 項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機 複合材料であるため、透明電極側から発光した光を外部 に取り出すことができる。また、透明電極と金属電極の 両電極は、図1、図2及び図3に示されるように、無機 部と有機部の双方が接触しており、それぞれ選択的にホ ールとエレクトロンとを無機部と有機部とに注入するこ とができる。また、有機・無機複合材料であるため加工 性が良く表面研磨を行える。その結果、表面は無機部と 有機部とが明確に区別できる。即ち、密着した状態で分 離している(図3)。厚みのコントロールもでき、表面 の平滑性も得られる。その結果、電極材料が均一に密着 され、電荷注入の効率が良くなる。無機部に正電荷輸送 剤が含まれている場合には、無機部には仕事関数の大き な透明電極のみから正電荷が注入される。有機部には負 電荷輸送剤含まれることになるので、有機部には仕事関 数の小さな金属電極のみから負電荷が注入される。各電 荷輸送剤が含まれる材料部が逆の場合には(無機部に負 電荷輸送剤、有機部に正電荷輸送剤が含まれる場合)、 無機部には金属電極からのみ、負電荷が注入される。有 機部には透明電極のみから正電荷が注入される。この様 に、各電極は、選択的に正か負の電荷を無機部あるいは 有機部に注入する。即ち、各材料部 (有機部と無機部) は、そこに含まれる電荷輸送剤の性質により、正電荷か 負電荷のどちらかのみが選択的に注入される。 有機ポリ マーか無機ポリマーのどちらか一方に、正負の両電荷輸 送剤が含まれる場合には、透明電極から正電荷が、対向 電極である金属電極から負電荷が、それぞれ両電荷輸送 剤を含む同一の材料部に注入される。しかし、これら両 電荷は1ミクロン程度の厚みの材料内を対向して移動す るため、電極面から離れた材料内部で両電荷が再結合 し、エキシトンを生成し、発光性分子を効率よく励起し 発光させる。電極から離れたところでホールとエレクト ロンが再結合できるので、電極近傍でのエキシトンの失 活が抑えられ、発光効率が増す。無機部と有機部との比 率、あるいは、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤との比率を 最適にすれば、注入される正電荷と負電荷とのバランス を最適化でき、エキシトンの生成効率と発光性分子の励 起確率と発光効率を上げることができる。ただし、電荷 輸送剤の種類によりこの比率は一般には変化する。

【0120】請求項220発明によれば、透明電極が、 仕事関数が大きな酸化インジュウム錫 (ITO)、酸化 錫 (SnO_2)、酸化インジュウム (InO_*)の内か ら形成されていることを特長とする請求項21記載の発

ことができる。

光型有機・無機複合材料であるため、請求項21記載の 発光型有機・無機複合材料におけるホールとエレクトロ ンとの選択的な注入がさらに改善される。

【0121】請求項23の発明によれば、金属電極が、 仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム 合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、 マグネシウム銀合金、マグネシウムインジュウム合金の 内の少なくとも一つから形成されていることを特長とす る請求項21記載の発光型有機・無機複合材料であるた め、請求項21記載の発光型有機・無機複合材料におけ 10 るホールとエレクトロンとの選択的な注入がさらに改善 される。

【0122】請求項24の発明によれば、透明電極と金 属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項 1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複 合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6 記載の発光型有機・無機複合材料にける有機・無機複合 材料と透明電極および金属電極の両電極との接触をより 密にすることができ、電荷注入効率を上げることができ る。

【0123】請求項25の発明によれば、透明電極を施 したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、 金属電極が直接蒸着により施されている請求項1、2、 3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料で あるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発 光型有機・無機複合材料における有機・無機複合材料と 透明電極および金属電極の両電極との接触をより密にす ることができ、電荷注入効率を上げることができる。

【0124】請求項26の発明によれば、透明電極をア ノード電極 (陰極) とし、金属電極をカソード電極 (陽 30 極)とし、電界を印加することにより発光することを特 長とする請求項21、24または25記載の発光型有機 ・無機複合材料であるため、仕事関数の大きな透明電極 よりホールが効率よく材料中に注入され、仕事関数の小 さい金属電極よりエレクトロンが効率よく材料中に注入 され、請求項21、24または25記載の発光型有機・ 無機複合材料における電荷注入効率をさらに改善するこ とができる。

【0125】請求項27の発明によれば、透明電極をア ノード電極 (陰極) とし、金属電極をカソード電極 (陽 40 極)とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明 電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金 属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で 封止し、電界を印加することにより発光することを特長 とする請求項21、24、25または26記載の発光型 有機・無機複合材料であるため、請求項21、24、2 5または26記載の発光型有機・無機複合材料における 使用環境中の酸素及び水分等の、電界発光材料を劣化さ せる要因との接触を避けることができ、駆動寿命の長寿 命化を達成することができる。

【0126】請求項28の発明によれば、金属電極を覆 う絶縁物がプラスチック絶縁物であり、封止樹脂がエポ キシ樹脂であることを特長とする請求項27記載の発光 型有機・無機複合材料であるため、請求項27記載の発 光型有機・無機複合材料における使用環境中の酸素及び 水分等の電界発光材料を劣化させる要因との接触を避け ることができ、駆動寿命の長寿命化をより一層達成する

【0127】請求項29の発明によれば、有機ポリマー と無機ポリマーの前駆体を混合し同時にポリマー化させ ることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6 記載の発光型有機・無機複合材料の製造法であるため、 請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・ 無機複合材料における無機部と有機部との界面が密着し た状態のものを常圧下で超高真空条件を必要としないで 製造することができる。このため大面積の発光型有機・ 無機複合材料を作ることができる。

【0128】請求項30の発明によれば、無機ポリマー を作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる 方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させること を特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の 発光型有機・無機複合材料の製造法であるため、請求項 1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複 合材料における無機部と有機部との界面が密着した状態 のものを常圧下で超高真空条件を必要としないで製造す ることができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷 輸送剤、発光剤を入れて高輝度・高効率・長寿命のエレ クトロルミネッセンス材料を提供することができる。ま た、本発明の有機・無機複合材料は大面積の発光型有機 ・無機複合材料を作ることができる。

【0129】以上のように、本発明の発光型有機・無機 複合材料は、1ミクロン程度の厚みであるために、従来 の有機EL材料よりも10倍程度厚く、ピンホールが生 成しなくなり、電極間での導通が無くなり、発光輝度の 面内の均一性が良くなると共に、電界発光素子としての 寿命が長くなる。また、電界印加により、効率よく正負 の両電荷が注入され、それらは、また、効率よく再結合 しエキシトンを形成し、そのエネルギーで発光性分子を 励起し、電界発光が効率よく起こる。また、有機ポリマ 一部を含んでいるため、複合材料の加工性に優れ、無機 ポリマー部を含んでいるために、材料の剛直性のみなら ず材料の光学特性にも優れる。また、無機ポリマー部は 発光時の発熱を放逸してくれるために、材料の駆動動作 寿命が延びる。また、レーザ発振の可能性も示してい

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の発光型有機・無機複合材料の模式図 である。

【図2】 本発明の発光型有機・無機複合材料の内部構 50 造と電荷の移動を表わす模式図である。

【図3】 本発明の発光型有機・無機複合材料の研磨後の表面状態の模式図である。

【図4】 実施例1の印加電圧と発光輝度との関係を表わす特性図である。

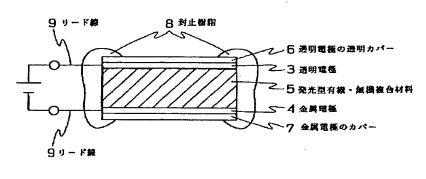
【図5】 有機電界発光材料の発光機構の基本原理を表わす模式図である。

【図6】 従来の有機電界発光材料の模式図である。

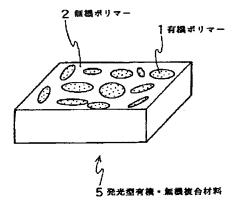
【符号の説明】

1 有機ポリマー、2 無機ポリマー、3 透明電極、4 金属電極、5発光型有機・無機複合材料、6 透明電極の透明カバー、7 金属電極のカバー、8 封止樹脂、9 リード線、10 有機電界発光材料、11 正電荷輸送層、12 負電荷輸送層、a 発光性分子からの発光、b エキシトン。

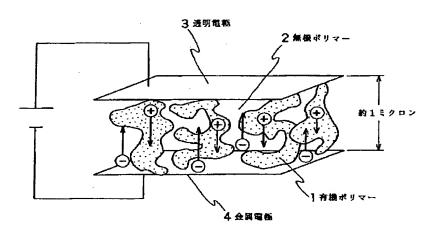
【図1】



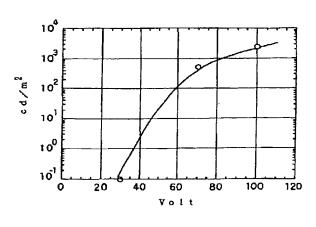
【図3】



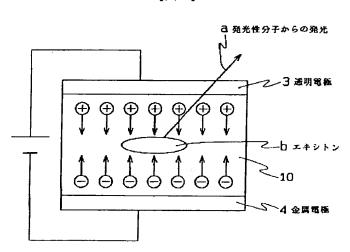
【図2】



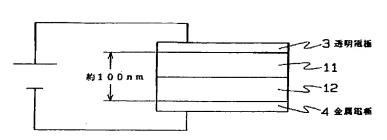
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C O 8 L 65/00

FΙ

CO8L 65/00

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB18 BB01 BB02 CB01 DA00 DB03 EB05 FA01 FA03

4J002 BC01W BG06W BG07W BJ00W

CE00W CN01W CP05X CQ03X

EC077 EJ016 EL097 EL136

EN076 EN086 ER006 ET006

EU026 EU167 EV327 FD11W

FD206 FD207 GQ00